

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Daisuke OHNO et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed March 19, 2004 : Attorney Docket No. 2004_0431A
NOVEL POLYESTER, ITS FILM AND
LAMINATE

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

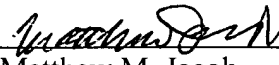
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-120311, filed April 24, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Daisuke OHNO et al.

By  _____
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
March 19, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 4 日
Date of Application:

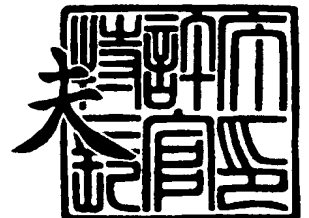
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 1 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 0 3 1 1]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 0 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-169

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 大野 大典

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 柳田 克彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

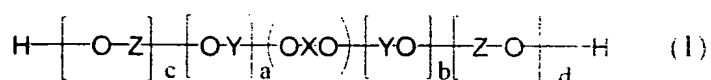
【発明の名称】 新規ポリエステルおよびフィルムおよび積層体

【特許請求の範囲】

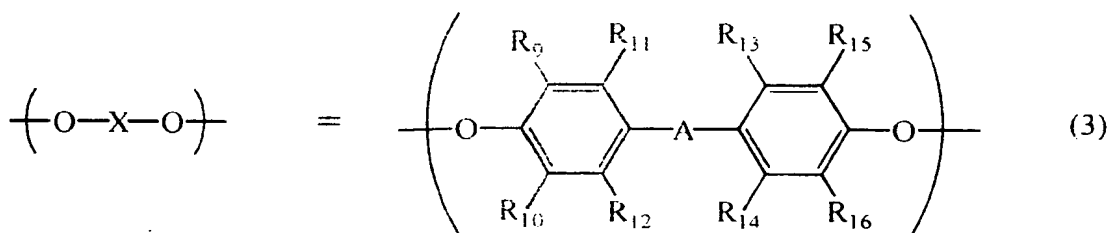
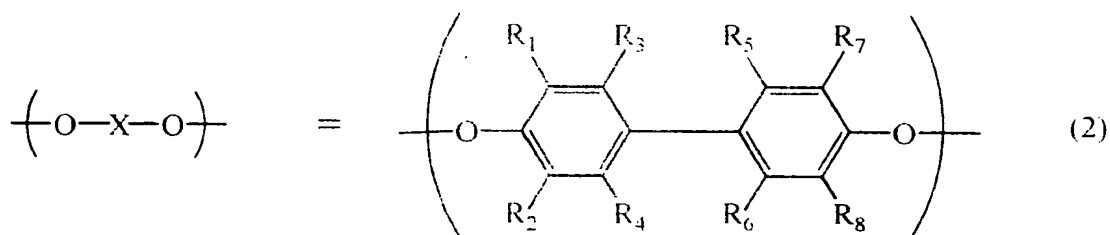
【請求項 1】

一般式(1)で示される特定の構造を有する数平均分子量が500～3000の2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを原料として得られる一般式(5)で示される構造を骨格内に有するポリエステル

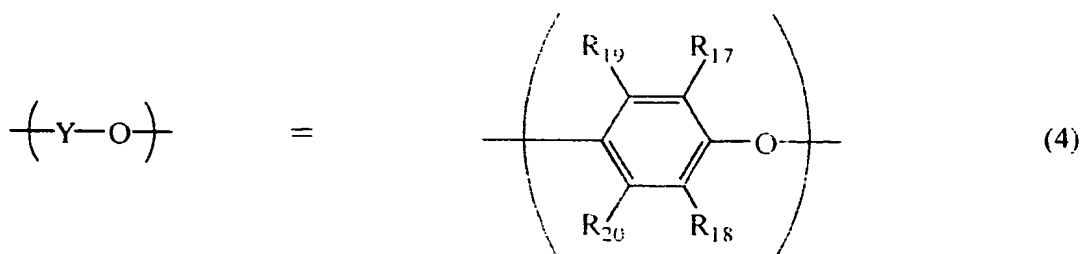
【化 1】



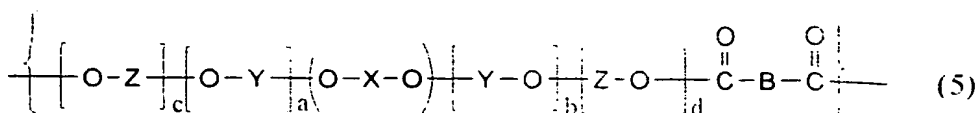
【化 2】



【化 3】



【化4】

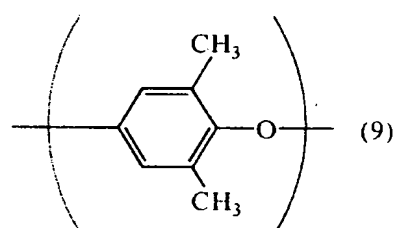
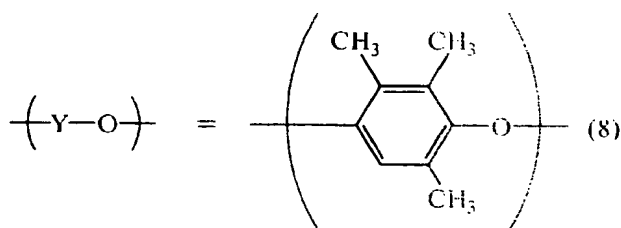
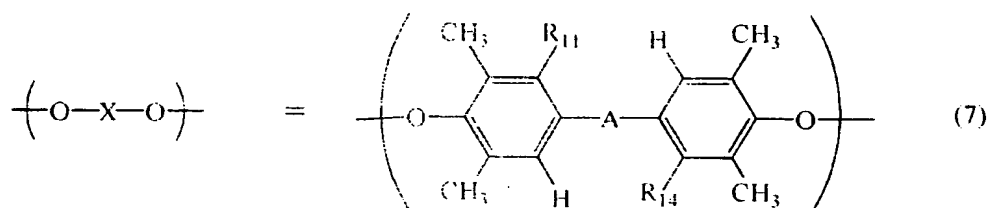
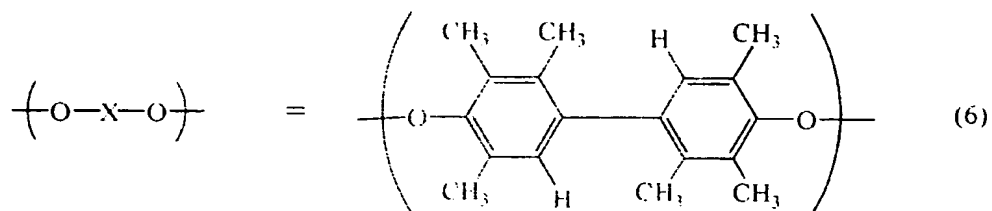


(式中、-(O-X-O)-は構造式(2)、構造式(3)で定義される1種類の構造または2種類以上の構造からなる。R1,R2,R3,R7,R8は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R9,R10,R15,R16は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R11,R12,R13,R14は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(Y-O)-は構造式(4)で定義される1種類の構造、または、構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R17,R18は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R19,R20は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。Bは2価の有機基であり、1種類または2種類以上の構造からなる。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。c,dは、0または1である。)

【請求項2】

-(O-X-O)-が構造式(6)または構造式(7)で示され、-(Y-O)-が構造式(8)あるいは、構造式(9)あるいは、構造式(8)と構造式(9)がランダムに配列した構造を有する一般式(1)の2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを原料として得られる請求項1記載のポリエステル

【化5】



(式中、R11, R14は水素原子またはメチル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。)

【請求項3】

-(Y-O)-が構造式(9)で示される構造を有する請求項2記載のポリエステル

【請求項4】

重量平均分子量が10000以上である請求項1～3に記載のポリエステル

【請求項5】

請求項1～4に記載のポリエステルを含有してなる樹脂組成物

【請求項6】

請求項1～4に記載のポリエステルまたは請求項5に記載の樹脂組成物からなるフィルム

【請求項7】

請求項6記載のフィルムの片面または両面に金属箔を有する積層体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の構造を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを原料とするポリエステルに関し、さらに該ポリエステルからなるフィルム、積層体に関する。本発明のポリエステルは、低誘電特性、低吸水性に優れた高分子材料であり、電気絶縁材料、成形材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト用樹脂、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、フレキシブル基板用樹脂、機能性フィルム、繊維、熱硬化性樹脂改質剤、熱可塑性樹脂改質剤等の広範な用途に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエステルは機能性高分子材料として広範に用いられている。近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、耐薬品性、低吸水性、高破壊靱性、低誘電率、低誘電正接、成形性、透明性、屈曲性等が求められている。例えば、印刷配線板材料分野では信号の高周波化に伴う信号減衰の問題から、低誘電特性を有する基板材料が望まれており、リジッド基板では従来のガラス繊維の代わりに液晶ポリエステル不織布を用いて低誘電特性化する試みがなされている（例えば、特許文献1、2参照）。また、フレキシブル基板分野においても従来のポリイミドよりもさらに低誘電特性を有する材料、加工性に優れた材料が求められており、ポリエステルフィルムを用いた検討等がなされている（例えば、特許文献3参照）。

【0003】

【特許文献1】 特開2000-096410号公報（1-8ページ）

【特許文献2】 特開2002-064254号公報（1-9ページ）

【特許文献3】 特開H05-043664号公報（1-6ページ）

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、低誘電率、低誘電正接、低吸水性であるポリエステルおよび該ポリエステルを用いたフィルムおよび積層体を提供することを目的とする。

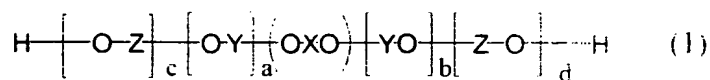
【0005】

【課題を解決するための手段】

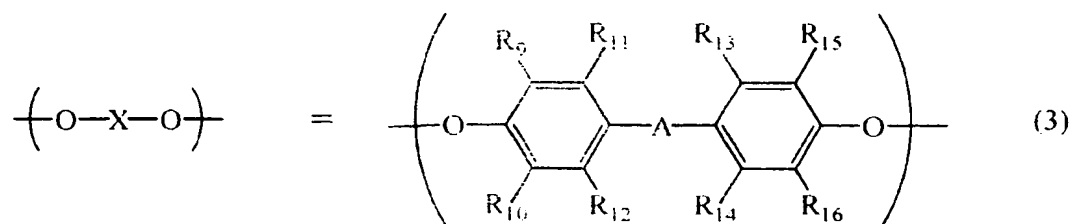
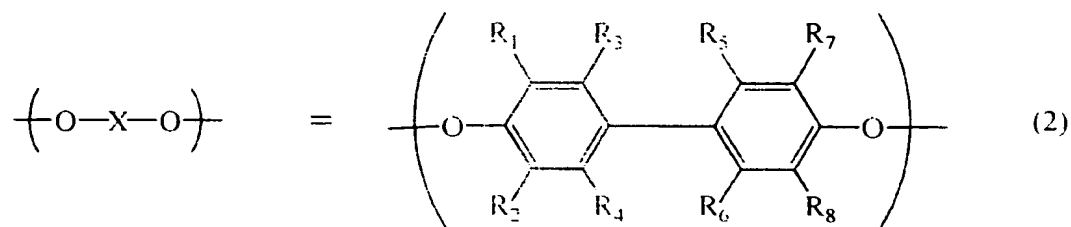
本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、PPE骨格の優れた誘電特性・耐熱性を引継いだ、数平均分子量が500～3000であり、特定の構造を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを原料として得られるポリエステルが、優れた低誘電特性を有し、さらに、低吸水性で、溶剤可溶であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)に表される特定の構造を有する2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを原料として得られる一般式(5)に示される構造を骨格内に有するポリエステルに関し、該ポリエステルからなる樹脂組成物、フィルム、さらには該フィルムに金属箔を積層してなる積層体に関する。

【0006】

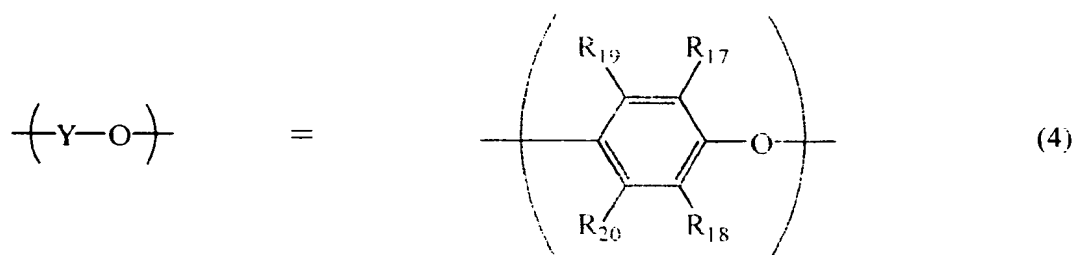
【化6】



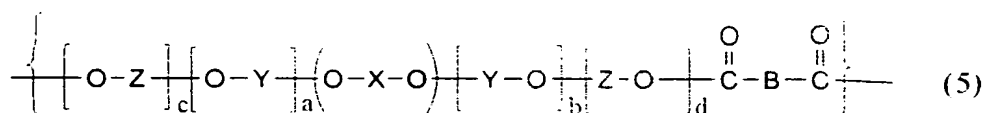
【化7】



【化8】



【化9】



(式中、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は構造式(2)、構造式(3)で定義される1種類の構造または2種類以上の構造からなる。 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_7, \text{R}_8$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は構造式(4)で定義され

る1種類の構造、または構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R17,R18は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R19,R20は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。Bは2価の有機基であり、1種類または2種類以上の構造からなる。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。c,dは、0または1である。)

【0007】

【発明実施の形態】

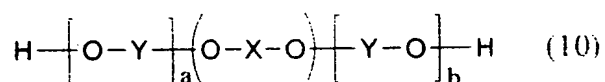
以下、本発明を詳細に説明する。まず、一般式(1)で表される化合物において、 $-(O-X-O)-$ は構造式(2)または構造式(3)で示され、R1,R2,R3,R7,R8は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R4,R5,R6は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R9,R10,R15,R16は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R11,R12,R13,R14は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Aは、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(Y-O)-$ は構造式(4)で定義される1種類の構造、または構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R17,R18は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R19,R20は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。c,dは、0または1である。これらのなかでも好ましくは、R1,R2,R3,R7,R8,R9,R10,R15,R16は炭素数3以下のアルキル基、R4,R5,R6,R11,R12,R13,R14は水素原子または炭素数3以下のアルキル基、R17,R18は炭素数3以下のアルキル基、R19,R20は水素原子ま

たは炭素数3以下のアルキル基である。分子量は小さすぎるとフェニレンエーテル骨格の有する電気特性が得られず、また、大きすぎるとポリエステルにする際の反応性が低下することから、好ましくは数平均分子量が500～3000である。

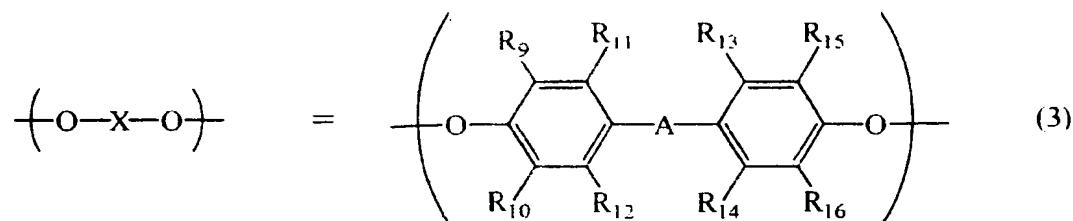
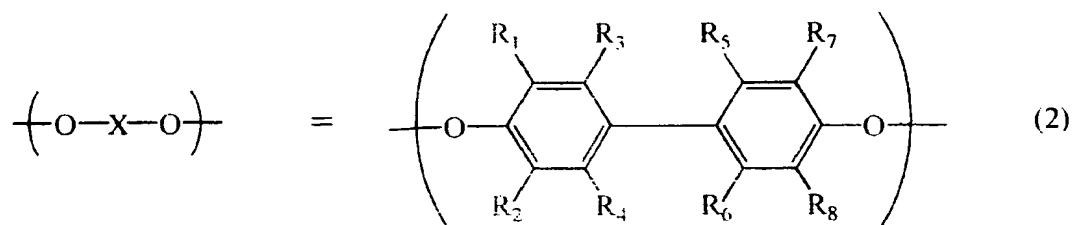
【0008】

一般式(1)で表される2官能性フェニレンエーテルオリゴマーの製法は、特に限定されず、いかなる方法で製造してもよい。例えば、特開2003-12796、特願2002-279389、特願2002-018508に記載の方法で、2官能フェノール化合物と1官能フェノール化合物を銅、アミン存在下、酸化カップリングにより一般式(10)で示される化合物を製造し、必要に応じて-(Z-O)-を導入することにより得ることができる。

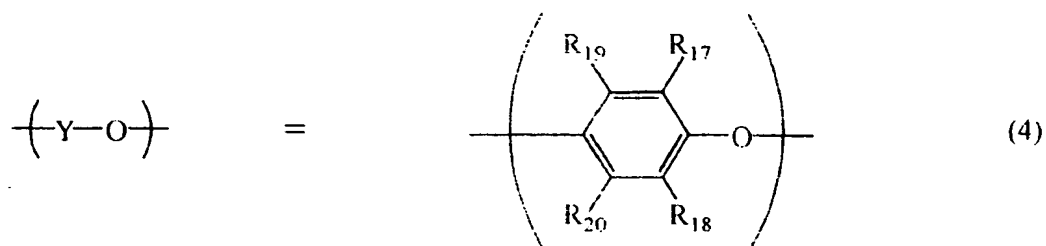
【化10】



【化11】



【化12】



(式中、 $-(\text{O-X-O})-$ は構造式(2)または構造式(3)で示され、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_7, \text{R}_8$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{15}, \text{R}_{16}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{11}, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}, \text{R}_{14}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 A は、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。 $-(\text{Y-O})-$ は構造式(4)で定義される1種類の構造、または構造式(3)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。 $\text{R}_{17}, \text{R}_{18}$ は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_{19}, \text{R}_{20}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 a, b は、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。)

【0009】

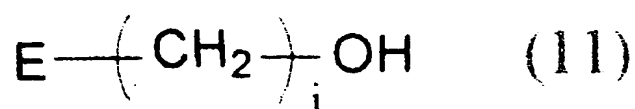
Z には、炭素数1以上の有機基(酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含んでもよい)をおくことができる。 $-(\text{Z-O})-$ としては、例えば、 $-(\text{CH}_2)_i\text{-O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CHRO})_j-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{-Ar-O})-$ などが挙げられるが、これらに限定されることはない。付加する方法は、一般式(10)で示される中間体に直接付加する方法や、ハロゲン化物を使用する方法があるが、特にこれらに限定されることはない。

【0010】

$-(\text{Z-O})-$ として、例えば、 $-(\text{CH}_2)_i\text{-O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{21}\text{O})_j-$ を導入する場合について説明する。 $-(\text{CH}_2)_i\text{-O}-$ は、一般式(10)の化合物と一般式(11)で示されるハ

ロゲン化アルコールをアルコール、エーテル、ケトン等の適当な溶媒中でKOH、 K_2CO_3 、NaOEt等のアルカリ触媒存在下で反応させることにより、 $-(CH_2CHR_{21}O)_j-$ は、例えば特公昭52-4547に記載の方法で一般式(10)の化合物と一般式(12)で示されるアルキレンオキไซด์をベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶剤中でKOH、NaOEt、トリエチルアミン等アルカリ触媒存在下で反応させることにより導入される。

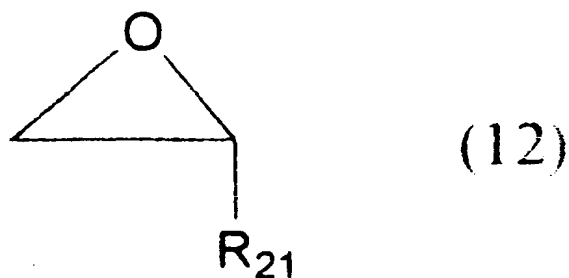
【化13】



(EはClまたはBrを示す)

(iは2以上の整数を示す)

【化14】



(R₂₁は水素原子またはメチル基またはエチル基を示す)

【0011】

つづいて本発明のポリエステルについて説明する。上記一般式(5)で示される構造を骨格内に有する本発明のポリエステルにおいて、Bは2価の有機基を示す。Bの有機基は有機ジカルボン酸から2個のカルボキシル基を除去した基を意味する。Bは1種類の構造あるいは2種類以上の構造からなる。

【0012】

Bの有機基として、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基等の2価の飽和炭化水素基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,7-ナフチレン基、2,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基等の2価の芳香族基等を挙げられるが、特にこれらに限定されることはない。

【0013】

本発明のポリエステルは必要に応じて一般式(1)で示される化合物以外のジヒドロキシ化合物を原料として併用することができる。一般式(1)以外の有機ジヒドロキシ化合物は1種類の構造あるいは2種類以上の構造からなる。一般式(1)以外の有機ジヒドロキシ化合物の使用量は、一般式(1)の2官能性オリゴマーフェニレンエーテルの割合が減少するとフェニレンエーテル骨格に由来する低誘電特性が得られにくくなることから、一般式(1)で示される化合物のモル(m)とそれ以外の有機ジヒドロキシ化合物のモル(n)の割合($m/(m+n)$)は、好ましくは0.3~1であり、さらに好ましくは、0.5~1である。

【0014】

有機ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ビスフェノールZ、ビスフェノールP、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ヘキサメチルビフェノール、エチレングリコール、ブタンジオール等が挙げられるが、特にこれらに限定はされることはない。

【0015】

本発明のポリエステルの製法は特に限定されず、いかなる方法で製造してもよい。例えば、一般式(1)で示される化合物と2価の有機カルボン酸またはその低級アルキルエステルと縮合触媒存在下、縮合することにより得ることができる。この方法では、重合度を上げるために、加熱しながら反応系を減圧下にし、副生成物である水、低級アルコール等の揮発成分を除去する方法を適用することがで

きる。この際の縮合反応の反応温度は150～350℃であり、減圧度は0.05～50mmHgである。低級アルキルエステルとしては、メチルエステル、エチルエステル等を挙げるができる。縮合触媒としては、例えばカルシウム、マンガン、亜鉛、カドミウム、チタン、すず、鉛、アンチモン等の酸化物、ハロゲン化物、酢酸塩、シュウ酸塩、ならびにアルコキシ化合物を挙げるができる。

【0016】

または、一般式(1)で示される化合物と2価の有機カルボン酸ジクロライドを互いに相溶しない2種の溶剤にそれぞれ溶解した後、アルカリ存在下で2液を混合攪拌して、その界面で縮合させることによって得ることができる。この場合に用いられる溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン含有化合物と水、またはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素と水の組み合わせが挙げられる。存在させるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物が用いられる。反応温度は-30～60℃である。

【0017】

または、一般式(1)で示される化合物と2価の有機カルボン酸ジクロライドを有機溶剤中、脱酸剤としてアミン等を存在させ縮合することにより得ることも可能である。有機溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼン等のハロゲン含有化合物、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキサイド、スルホラン、ニトロベンゼン等の極性溶剤が用いられる。脱酸剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物、ピリジン、2,6-ジメチルピリジン等が挙げられる。

【0018】

本発明のポリエステルは一般式(1)で示される化合物とジカルボン酸あるいはジカルボン酸誘導体のし込み比率により分子量が変化するが、材料としての特性を考慮すると重量平均分子量10000以上が好ましい。重量平均分子量が10000未満

であると機械強度の低下等が起こる場合がある。

【0019】

次に、本発明の樹脂組成物について説明する。該樹脂組成物は、上述した本発明のポリエステルを含有することを特徴とするものであり、公知の熱可塑性樹脂、熱および/または光硬化性樹脂等と組み合わせることができる。

【0020】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル、ポリアリレート等のポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6,6、MXナイロン等のポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上混合して用いることができる。

【0021】

熱および/または光硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、多官能ビニル化合物、オキセタン樹脂、(メタ)アクリレート樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられる。これらの熱および/または光硬化性樹脂は1種または2種以上混合して用いることができる。熱硬化性樹脂を用いる場合は必要に応じて硬化剤、硬化促進剤を用いることができる。

【0022】

次に、本発明のフィルムについて説明する。本発明のポリエステルまたは本発明のポリエステルを含有する樹脂組成物からなるフィルムは公知の方法で作製することができる。例えば、本発明のポリエステルの必要に応じて精製して、溶媒に溶解させて溶液を得たのちに、公知の溶媒キャスト法等により溶媒を揮発、除去することによりフィルムを得ることができる。あるいは、本発明のポリエステルが溶融性の場合は、公知の溶融押出法等によりフィルムを得ることができる。

【0023】

これらの方法により得たフィルムは通常1~1000 μm の厚みであるが、これを単独で用いても、また複数積層し、加熱加圧成形して所望の厚みの積層板として用いてもよい。

【0024】

次に、本発明のフィルムの片面または両面に金属箔を有する積層体について説明する。本発明の積層体は公知の方法で作製することができる。例えば、片面に金属箔を有する積層体は金属箔上に本発明のポリエステル溶液を塗布し溶媒を揮発、除去させる方法、あるいは、本発明のフィルムと金属箔をプレス機で熱圧着させる方法、あるいは、本発明のフィルムに接着剤を用いて金属箔を片面に接着する方法等により得ることができる。両面に金属箔を有する積層体は片面に金属箔を有する積層体と金属箔をプレス機で熱圧着させる方法、あるいは、本発明のフィルムの両面に金属箔を配置しプレス機で熱圧着させる方法、あるいは、本発明のフィルムに対して接着剤を用いて金属箔を両面に接着する方法等により得ることができる。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量および重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により求めた(ポリスチレン換算)。GPCの展開溶媒はTHF(テトラヒドロフラン)を使用した。

【0026】

(2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の合成)

(合成例1)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた100 Lの縦長反応器にCuBr₂ 4.61g(20.8mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン9g(52mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン333.8g(3.3mol)、トルエン 26kgを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ23kgのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール(以下HMBPと記す)1.29kg(4.8mol)、2,6-ジメチルフェノール2.02kg (24mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン6g(35mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン129.8g(1.28mol)、の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(4)で表される1価のフェノールのモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速

でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム236g(623mmol)を溶解した水1.5kgを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂イ2.95kgを得た。樹脂イの数平均分子量は957、重量平均分子量は1539、水酸基当量が440であった。

【0027】

(合成例2)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 6.64g(29.9mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.29g(7.5mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン48.07g(475.9mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール584.38g(4.79mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.87g(5.1mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン18.69g(185.1mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(4)で表される1価のフェノール体のモル比率1:10)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム34.09g(89.7mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ロ702.2gを得た。樹脂ロの数平均分子量は1,490、重量平均分子量は2,320、水酸基当量が750であった。

【0028】

(合成例3)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 9.36g(42.1mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.81g(10.5mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン67.77g(671.0mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.

48mol)、2,6-ジメチルフェノール878.4g(7.2mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン1.22g(7.2mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン26.35g(260.9mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(4)で表される1価のフェノール体のモル比率1:15)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム48.06g(126.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1.0Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ハ990.1gを得た。樹脂ハの数平均分子量は1975、重量平均分子量は3514、水酸基当量が990であった。

【0029】

(合成例4)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた20 Lの縦長反応器にCuCl13 g (0.12 mol)、ジ-*n*-ブチルアミン707g (5.5 mol)、メチルエチルケトン 4000 g を仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ8000gのメチルエチルケトンに溶解させた4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェノール)410 g (1.6mol)と2,6-ジメチルフェノール977g (8mol) (構造式(3)で表される2価のフェノール体と構造式(4)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を2 L/minの空気のバブリングを行いながら120分かけて滴下し、さらに滴下終了後60分間、2 L/minの空気のバブリングを続けながら攪拌を行った。これにエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム水溶液を加え、反応を停止した。その後、1 Mの塩酸水溶液で3回洗浄を行った後、イオン交換水で洗浄を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ニを1102g得た。樹脂ニの数平均分子量は1023、重量平均分子量1647、水酸基当量が445であった。

【0030】

(合成例5)

(Z部の導入)

攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に、樹脂イ300g(水酸基0.68mol)と炭酸カリウム93.9g (0.68mol)、アセトン2500mlを仕込み窒素下で3時間還流した。その後、3-ブロモ-1-プロパノール113.4g (0.81mol) を1時間かけて滴下し、さらに滴下終了後30時間の還流を行った。塩酸で中和した後、多量のイオン交換水を加えて沈殿させ、トルエンを加えて抽出を行った。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノール中に滴下して再沈殿を行い、ろ過して固体を回収した後、減圧乾燥を行い、上記一般式(1)で示される樹脂ホを256g得た。樹脂ホの数平均分子量は1314、重量平均分子量は1708、水酸基当量は513であった。

【0031】

(ポリエステルの合成)

(実施例1)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂イ100g(水酸基0.23mol)、トリエチルアミン23.0g (0.23mol)、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド23.1g (0.11mol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂へ101gを得た。樹脂への数平均分子量は11300、重量平均分子量は43800であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0032】

(実施例2)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂イ100g(水酸基0.23mol)、トリエチルアミン23.0g (0.23mol)、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだテレフタル酸クロライド23.1g (0.11mol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ト99gを得た。樹脂

トの数平均分子量は11600、重量平均分子量は46800であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0033】

(実施例3)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂イ100g（水酸基0.23mol）、トリエチルアミン23.0g（0.23mol）、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだアジピン酸クロライド20.8g（0.11mol）、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂チ103gを得た。樹脂チの数平均分子量は16800、重量平均分子量は58800であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0034】

(実施例4)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂ロ100g（水酸基0.13mol）、トリエチルアミン13.4g（0.13mol）、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド13.5g（66mmol）、1,2-ジクロロエタン150gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂リ95gを得た。樹脂リの数平均分子量は10500、重量平均分子量は38600であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0035】

(実施例5)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂ハ100g（水酸基0.10mol）、トリエチルアミン10.2g（0.10mol）、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、

氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド1 0.3g (5mmol)、1,2-ジクロロエタン100gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ヌ96gを得た。樹脂ヌの数平均分子量は11600、重量平均分子量は39100であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0036】

(実施例6)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂ニ100g (水酸基0.22mol)、トリエチルアミン22.7g (0.22mol)、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド2 2.8g (0.11mol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ル105gを得た。樹脂ルの数平均分子量は10800、重量平均分子量は40100であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0037】

(実施例7)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂ホ100g (水酸基0.19mol)、トリエチルアミン19.7g (0.19mol)、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド1 9.8g (97mmol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ヲ107gを得た。樹脂ヲの数平均分子量は11200、重量平均分子量は43600であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【 0 0 3 8 】

(実施例8)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂イ100g（水酸基0.23mol）、トリエチルアミン23.0g（0.23mol）、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだテレフタル酸クロライド11.6g（56mmol）、イソフタル酸クロライド11.6g（56mmol）、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ワ107gを得た。樹脂ワの数平均分子量は12900、重量平均分子量は55100であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【 0 0 3 9 】

(実施例9)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた1Lの反応器に樹脂イ50g（水酸基0.11mol）、HMBP30.7g（水酸基0.11mol）、トリエチルアミン23.0g（0.23mol）、1,2-ジクロロエタン720gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド23.1g（0.11mol）、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂カ95gを得た。樹脂カの数平均分子量は13300、重量平均分子量は60100であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【 0 0 4 0 】

(実施例10)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた1Lの反応器に樹脂イ50g（水酸基0.11mol）、ビスフェノールA25.9g（水酸基0.11mol）、トリエチルアミン23.0g（0.23mol）、1,2-ジクロロエタン720gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロ

ートにし込んだイソフタル酸クロライド23.1g (0.11mol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂ヨ90gを得た。樹脂ヨの数平均分子量は15500、重量平均分子量は64000であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0041】

(実施例11)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた3Lの反応器に樹脂イ50g (水酸基0.23mol)、樹脂ニ50.5g (水酸基0.23mol)、トリエチルアミン23.0g (0.23mol)、1,2-ジクロロエタン900gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド23.1g (0.11mol)、1,2-ジクロロエタン200gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1200gで希釈して、メタノール6L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂タ110gを得た。樹脂タの数平均分子量は11500、重量平均分子量は47300であった。核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0042】

(比較例1)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた2Lの反応器にHMBP50g (水酸基0.37mol)、トリエチルアミン37.4g (0.37mol)、1,2-ジクロロエタン450gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド37.6g (0.19mol)、1,2-ジクロロエタン400gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1000gで希釈して、メタノール5L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂レ71gを得た。樹脂レの数平均分子量は25400、重量平均分子量は85000であった。核磁気共鳴スペクトル

ルおよび赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。

【0043】

(比較例2)

攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた2Lの反応器にビスフェノールA50g (水酸基0.44mol)、トリエチルアミン44.3g (0.44mol)、1,2-ジクロロエタン450gをし込み、氷浴で0℃に冷却し、窒素下で、滴下ロートにし込んだイソフタル酸クロライド44.5g (0.22mol)、1,2-ジクロロエタン400gを40分かけて滴下した。滴下終了後3時間攪拌し、1,2-ジクロロエタン1000gで希釈して、メタノール5L中へ滴下、再沈により固形化したのち、濾過し、得られた固体を純水中へ分散して、ミキサーで1時間攪拌し、洗浄した。これを濾別し、減圧乾燥して樹脂レ78gを得た。赤外分光スペクトルによりポリマーの構造を確認した。THFに不溶でありGPC測定による分子量の算出はできなかった。重クロロホルムに不溶でありNMRによる構造分析はできなかった。

【0044】

実施例1～11、比較例1、2で得られた樹脂10gと有機溶媒90gを攪拌混合し、樹脂が溶解するかどうかを調べた。結果を表1に示す。

○：可溶、×：不溶

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
1,2-ジクロロエタン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x
テトラヒドロフラン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x

【 0 0 4 5 】

(実施例 12)

実施例 1～11 で得られた樹脂 20g を 1,2-ジクロロエタン 80g に溶解し、18 μ m の電解銅箔上にバーコーターで塗布し、減圧乾燥により溶媒を除去して片面に銅箔を有する積層体を得た。ポリエステル層の厚みは 25 μ m であった。

【0046】

(実施例 13)

実施例 12 で得られた積層体のポリエステル面に 18 μ m の電解銅箔を配置し、真空加熱プレスにて 250℃、20MPa で積層成形し、両面に銅箔を有する積層体を得た。

【0047】

(実施例 14)

実施例 12 で得られた積層体の銅箔をエッチングにより除去し、厚み 25 μ m のポリエステルフィルムを得た。

【0048】

実施例 1～11、比較例 1 で得られた樹脂 20g を 1,2-ジクロロエタン 80g に溶解し、18 μ m の電解銅箔上にバーコーターで塗布して溶媒を揮発させる操作を繰り返してポリエステルが 0.5mm の厚みになった後にエッチングにより銅を除去して板状の試験片を得た。この試験片を用いて諸特性を以下の方法により評価した。結果を表 2 に示す。

誘電率、誘電正接：空洞共振摂動法により求めた。

吸水率：80℃の温水中に 24 時間浸漬した後の吸水率を求めた。

【0049】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1
誘電率 (10GHz)	2.67	2.70	2.65	2.68	2.66	2.68	2.69	2.71	2.73	2.72	2.69	2.90
誘電正接 (10GHz)	0.0049	0.0048	0.0044	0.0044	0.0045	0.0046	0.0045	0.0049	0.0055	0.0059	0.0049	0.0078
吸水率 (%)	0.90	0.91	0.85	0.76	0.69	0.92	0.81	0.88	0.97	0.98	0.88	1.80

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ～ 1 1 で得られた樹脂 10g とポリスチレン（重量平均分子量 10000） 10g をトルエン 80g に溶解し、18 μ m の電解銅箔上にバーコーターで塗布し、減圧乾燥により溶媒を除去し片面に銅箔を有する積層体を作成したのち、エッチングにより銅を取り除いてフィルムを得た。フィルムの厚みは 25 μ m であった。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明のポリエステルは、低誘電率、低誘電正接、低吸水性であることから高機能性高分子材料として極めて有用であり、電気特性、成形性に優れた材料として電気絶縁材料、成形材料、銅張り積層板用樹脂、レジスト用樹脂、電子部品の封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、塗料、各種コーティング剤、接着剤、ビルドアップ積層板材料、フレキシブル基板用樹脂、機能性フィルム、繊維、熱可塑性樹脂改質剤、熱硬化性樹脂改質剤などの幅広い用途に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気特性、耐水性の優れたポリエステルを得る。

【解決手段】 2官能フェニレンエーテルオリゴマーを原料として得られるポリエステルは、低誘電率、低誘電正接、低吸水性でありポリフェニレンエーテル骨格の優れた性質を受け継いだバランスのとれた特性を有していた。

職権訂正履歴（職権訂正）

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 1 1
受付番号	5 0 3 0 0 6 8 9 7 9 1
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4 1 2 8
作成日	平成 1 5 年 4 月 3 0 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【特許請求の範囲】の項目名脱漏ため、項目名を加入します。

訂正前内容

【請求項 1】

訂正後内容

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次頁無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 1 1
受付番号	5 0 3 0 0 6 8 9 7 9 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月24日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 0 3 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社